

IMAGE FORMING METHOD

Patent number: JP7209902  
Publication date: 1995-08-11  
Inventor: NAGASE TATSUYA; AKIMOTO KUNIO; UCHIDA  
TAKESHI  
Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND  
Classification:  
- international: G03G9/08; G03G9/113; G03G15/08; G03G21/10  
- european:  
Application number: JP19940006549 19940125  
Priority number(s): JP19940006549 19940125

Abstract of JP7209902

PURPOSE: To improve developability and to enable low-potential development and to improve durability performance as well by lowering the carrier resistance. CONSTITUTION: A developer consisting of a toner satisfying condition equations  $0.9 \leq X \leq 1.0$ ,  $0.8 \leq Y \leq 1.0$  in a change X of an amt. of a release agent and a change Y of an amt. of external additives and a resin coating carrier having an amt. of surface fluorine of 6 to 25 number% is formulated to  $X = (\text{the melting heat occurring in the release agent of the recycled toner}) / (\text{the melting heat occurring in the release agent of the new toner})$   $Y = (\text{the amt. of the surface additives of the recycled toner}) / (\text{the amt. of the surface additives of the new toner})$ .

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-209902

(43)公開日 平成7年(1995)8月11日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08				
9/113				
15/08	1 1 2			
			G 0 3 G 9/ 08	3 6 5
				3 7 1
			審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-6549

(22)出願日 平成6年(1994)1月25日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 長瀬 達也

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72)発明者 秋本 国夫

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72)発明者 内田 剛

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(54)【発明の名称】 画像形成方法

(57)【要約】

【目的】 キャリア抵抗を低下させ現像性を改善し、低電位現像を可能とし、合わせて耐久性能も向上させる。

【構成】 離型剤量の変化Xと外添剤量の変化Yが $0.9 \leq X \leq 1.0$ ,  $0.8 \leq Y \leq 1.0$ の条件式を満たすトナーと、表面フッ素量が6～25個数%である樹脂コーティングキャリアとからなることを特徴とする現像剤。

$X = (\text{リサイクルトナーの離型剤に起因する融解熱}) / (\text{ニュートナーの離型剤に起因する融解熱})$

$Y = (\text{リサイクルトナーの表面外添剤量}) / (\text{ニュートナーの表面外添剤量})$

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** トナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法において、トナーの離型剤量の変化 $X$ を、 $X = (\text{リサイクルトナーの離型剤に起因する融解熱}) / (\text{ニュートナーの離型剤に起因する融解熱})$ とすると、 $0.9 \leq X \leq 1.0$ を満たし、かつトナーの外添剤量の変化 $Y$ を、 $Y = (\text{リサイクルトナーの表面外添剤量}) / (\text{ニュートナーの表面外添剤量})$ とすると、 $0.8 \leq Y \leq 1.0$ を満たすトナーと、樹脂コーティングキャリアの表面フッ素量が6～25個数%であるキャリアからなる現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

**【請求項2】** 請求項1記載の画像形成方法において、トナー組成物の混練温度が離型剤の融点( $T_m$ )以下で、 $T_m - 40^\circ\text{C}$ を下回らない温度であり、トナーと外添剤の混合工程に高速攪拌型混合機を用いその充填率を75～90%に制御することを特徴とする画像形成方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、静電潜像をトナーにより現像し画像を形成する画像形成方法に関し、特にトナーのリサイクルシステムを採用した画像形成方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 例えば電子写真法においては、通常、光導電性感光体よりなる静電潜像担持体に帯電、露光により静電潜像を形成し、次いでこの静電潜像をバインダー樹脂中に着色剤等を含有させて微粒子状に形成してなるトナーによって現像し、得られたトナー像を転写紙等の支持体に転写し定着して可視画像を形成する。一方、転写後の感光体は除電され、次いで転写されずに感光体上に残留したトナーがクリーニングされた上、次の画像形成に供される。この様に可視画像を得るためにはトナー像を定着する事が必要であり、従来においては熱効率が高く、高速定着が可能な熱ロール定着方式が広く採用されている。

**【0003】** 一方、トナーを経済的に使用する観点から、クリーニングにより回収したトナー（以下このトナーをリサイクルトナーと称する）を再び現像器に戻してこれを再利用する、所謂トナーのリサイクルシステムを採用した画像形成方法が注目を浴びている。このリサイクルシステムに適用されるトナーにおいては以下の特性が要求される。

**【0004】** クリーニング工程及び現像器迄のトナー搬送工程（リサイクル工程）において受けるせん断力によりトナーが変形、破碎を生じないこと。

**【0005】** トナーの表面状態の変化が小さいこと。

**【0006】** そこでこのような要請に対応すべく、例えば（1）特開平2-110572号公報にはトナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法において金属架橋スチレ

ン-アクリル共重合体樹脂と、ポリオレフィンと、脂肪酸アミドまたは脂肪酸エステルと、疎水性無機微粒子を含有し、ポリオレフィン5重量部以上、脂肪酸アミド・エステル含有割合Aとポリオレフィン含有割合Bの比A/Bが1以上の現像剤を用いる方法が提案されている。

**【0007】** 外添剤の混合方法としては種々のものが提案されているが例えば（2）特開平2-157027号公報には雰囲気温度10～90℃の条件下で回転片と固定片から形成される0.5～30mmの最短間隙を有する衝撃部、2種の回転片から形成される0.5～30mmの最短間隙を有する衝撃部を通過させ着色粒子と添加剤を混合する方法が提案されている。また（3）特開平4-328579号公報にはトナー温度を40℃以下、混合機のせん断周速20m/sec以上でトナー粒子と表面処理剤を混合する製造方法が提案されている。

**【0008】** 他方キャリア粒子としてはキャリア被覆材料としてフッ素樹脂を使用することは公知であり、またキャリア表面の特定原子の存在量を規定した磁性体分散型キャリアを用いるものが提案されている。例えば

（4）特公平2-17109号公報にはキャリア芯材表面に一般式（トリフルオロメチルメタアクリレート）の単量体を50wt%以上含有する単量体混合物から得た分子量・極限粘度0.01～2.0の重合体または該重合体を含む組成物を被覆するキャリアが提案されている。

**【0009】** また（5）特開平3-1164号公報にはキャリア表面の全原子中のフッ素原子の存在量を6～30atomic%としたキャリアを用いる方法が提案されている。

**【0010】**

**【発明が解決しようとする課題】** しかしながら前記

（1）の公報記載の技術では離型剤種の選定により無機微粒子がトナーに強固に付着し押し込まれにくくなるものの、トナー帯電量の低下を防止するには至らず、キャリアとしてフッ素元素の置換率の高いフッ素樹脂を使用せねばならず、キャリア粒子の表面抵抗率が高くなり現像性が悪化してしまうのを回避できなかった。

**【0011】** 前記（2）及び（3）の公報記載技術をとナーリサイクルシステムに適用するとトナー上の添加剤、表面処理剤のトナー表面からの離脱が発生、帯電量低下を招来し長期の使用に耐えない。

**【0012】** 前記（4）の公報記載技術をとナーリサイクルシステムに適用するためには該特許記載のキャリア技術のみではトナー表面上の離型剤が変化、外添剤の変化を制御できず現像剤としての使用に耐えない。

**【0013】** また（5）の公報記載技術ではトナーリサイクルシステムに対して磁性体分散型キャリアを適用しようすると、リサイクルトナーがキャリアに付着しやすく現像剤としての耐久性能が短くなってしまふ欠点があった。

**【0014】** 本発明者等は鋭意検討の結果、トナーリサイクルシステムにおいてリサイクルトナー粒子の離型剤

量と外添剤量の変化を最少範囲に保つことによって、キャリア粒子の表面フッ素量を適正な範囲に限定でき、キャリア表面抵抗率を下げることができ、低電位現像を達成できることを見だし、本発明を完成したのである。

【0015】本発明は以上の事情に基づいて提案されたものであって、その目的とするところは、トナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法において現像性に優れ、低電位現像に優れ、かつ高耐久性能を有する現像剤を提供することにある。

【0016】当該トナーはトナー表面の離型剤成分、外添剤（流動性向上剤）成分の変化を最小限にとどめた為、クリーニングプロセス、リサイクルプロセス等による大きなストレスを受けた場合にも、離型剤のトナー表面からの離脱が生ぜず定着ローラー汚れの悪化が無く、外添剤のトナー中への埋没及びトナー表面からの脱離が生ぜず、常にトナー自体の帯電性能が変化しない。その為キャリア表面被覆材料の帯電付与能力を下げフッ素樹脂量を低減でき、その結果キャリア抵抗値を下げる事が可能になり合わせて低電位での現像が可能になる。

【0017】

【課題を解決するための手段】前記の目的は下記手段によって達成される。

【0018】(1) トナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法において、トナーの離型剤量の変化 $X$ を、 $X = (\text{リサイクルトナーの離型剤に起因する融解熱}) / (\text{ニュートナーの離型剤に起因する融解熱})$ とするとき、 $0.9 \leq X \leq 1.0$ を満たし、かつトナーの外添剤量の変化 $Y$ を、 $Y = (\text{リサイクルトナーの表面外添剤量}) / (\text{ニュートナーの表面外添剤量})$ とするとき、 $0.8 \leq Y \leq 1.0$ を満たすトナーと、樹脂コーティングキャリアの表面フッ素量が6～25個数%であるキャリアからなる現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【0019】(2) (1)記載の画像形成方法において、トナー組成物の混練温度が離型剤の融点( $T_m$ )以下で、 $T_m - 40^\circ\text{C}$ を下回らない温度であり、トナーと外添剤の混合工程に高速攪拌型混合機を用いその充填率が75～90%に制御することを特徴とする画像形成方法。

【0020】本発明の画像形成方法は結着樹脂、着色剤、離型剤及び必要に応じてその他の添加剤を含有するトナー粒子において、リサイクルトナーの離型剤含有量と外添剤量、及びキャリア表面のフッ素元素量における適正な存在量の範囲を下記測定法に基づき、各単位系である $J/g$ 及び個数%で規定した。

【0021】本発明において、融解熱は示差走査熱量測定法(DSC)に従って、例えばDSC-7(パーキンエルマー社製)により測定されたものであり、具体的には試料5mgを一定の昇温速度( $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ )で加熱し、ベースラインと吸熱ピークで囲まれる面積から算出した。

【0022】本発明においてトナー粒子表面上の外添剤存在量、キャリア表面上のフッ素存在量はESCA1000(島津製作所製)を用いて測定されたものであり、X線( $\text{Mg K}\alpha$ )出力10.0kV、20.0mAでトナー及びキャリアをサンプル皿(深さ2mm直径1cm)にすり切りで入れ、表面成分の定量計算には炭素:C1s、酸素:O1s、窒素:N1s、フッ素:F1s、珪素:Si2p、チタン:Ti2p3/2、アルミニウム:Al2p、ジルコニウム:Zr3d3/2、3d5/2等のピークを使用し、ピーク面からそれぞれの量を求めた。これらのピーク面積を使用し、各元素による強度補正として感度係数による補正を行い強度比とした。

【0023】

【作用】以下、本発明を詳細に説明する。

【0024】本発明の画像形成方法では離型剤、外添剤がトナー表面で殆ど変化を受けないために、トナーリサイクルシステムを有する現像器内においてもトナー表面から離型剤、外添剤が脱落する事なく、繰り返しの使用に耐え得る。トナー離型剤量の変化 $X$ (但し $X = (\text{リサイクルトナーの離型剤に起因する融解熱}) / (\text{ニュートナーの離型剤に起因する融解熱})$ とする)が0.9未満の場合、トナー表面の離型剤量が減少し定着性能が悪化し、長期の使用に耐えない。一方、トナー外添剤量の変化 $Y$ (但し $Y = (\text{リサイクルトナーの表面外添剤量}) / (\text{ニュートナーの表面外添剤量})$ とする)が0.8未満の場合、帯電量低下が発生しやはり長期に渡る使用に耐えない。

【0025】本発明に用いる画像形成方法としてはトナーリサイクルシステムを採用して画像を形成する。即ち、転写されずに感光体上に残留したトナーをクリーニング部で回収し、この回収したトナーを再び現像器、及びまたはトナー補給ボックスに戻し再使用するシステムを指す。

【0026】第1図は、本発明の画像形成方法に適用できる画像形成方法の一例を示す。7は感光体であり、この感光体7は回転ドラム状の形態を有しており、有機光導電体、金属光導電体、所謂Se-Te、 $\text{As}_2\text{Se}_3$ が好ましく、特に易廃棄性の観点から有機感光体が好ましい。感光体の周囲にはその回転方向上流側から下流側に向かって、順に帯電器1、露光光学系2、現像器3、転写器5、分離器6、クリーニング器8が配置されている。10は定着器である。

【0027】この画像形成装置においては、帯電器1により感光体7の表面が一様な電位に帯電され、次いで露光光学系2により像様露光されて感光体7の表面に静電潜像が形成される。そして、現像器3内に収容された後述する特定のトナー及びキャリアからなる現像剤により、上記の静電潜像が現像されてトナー像が形成される。このトナー像は転写器5により記録材Pに静電転写され、熱ローラー定着器10により加熱定着されて定着画像が形成される。一方、転写器5を通過した感光体7は

クリーニング器8により残留トナーがクリーニングされて次の画像の形成に供される。さらにクリーニング器に回収されたトナーは後述するトナーリサイクルシステムにより再び現像器3及びまたはトナー補給ボックス11に戻されて再使用に供される。

【0028】トナーリサイクルシステムの具体例を図2及び3に示す。この例において12は現像器、13は現像スリーブ、14は感光体、15はクリーニング器、16はトナー搬送スクリュウ1、17はトナー搬送スクリュウ2、18はトナー搬送スクリュウ3、20はトナー補給ボックスである。本例の装置はトナー搬送スクリュウ1、2、3により順次クリーニング部で回収したトナーを搬送し、現像器に具備された該回収トナー専用の分配器19（ニュートナー供給口とは別体）に供給する様にしたものである。即ち、16のトナー搬送スクリュウ1、17のトナー搬送スクリュウ2、18のトナー搬送スクリュウ3はそれぞれ内部に回転軸とこの回転軸に沿ってスパイラル状に設けた羽根を有してなり、トナーは回転軸の回転に伴って羽根により順次搬送され、分配器19に供給され、回収したトナーは再び感光体14上の潜像現像に供される。

【0029】一方、図3の12~18、20は図2と同様で、本例の装置ではトナー搬送スクリュウ1、2、3により順次クリーニング部で回収したトナーを搬送し、トナー補給ボックスに供給するようにしたものである。本例の図2との差異はトナー補給ボックス内で新トナーと回収したリサイクルトナーを予め攪拌混合した後、現像器に供給するところに特徴がある。

【0030】本発明に用いるトナーは上述したトナーリサイクルシステムを具備する画像形成方法において、トナー離型剤量の変化 $X$ （ $X = (\text{リサイクルトナーの離型剤に起因する融解熱}) / (\text{ニュートナーの離型剤に起因する融解熱})$ とする）が $0.9 \leq X \leq 1.0$ を満たし、かつトナーの表面外添剤量の変化 $Y$ （ $Y = (\text{リサイクルトナーの表面外添剤量}) / (\text{ニュートナーの表面外添剤量})$ とする）が $0.8 \leq Y \leq 1.0$ を満たす事を必須とする。

【0031】本発明に用いるトナーバインダー樹脂としては特に限定を受けないが、例えばポリエステル樹脂、スチレン-アクリル酸エステル系樹脂、スチレン-メタアクリル酸エステル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、スチレン-アクリロニトリル樹脂、スチレン-アクリル-ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル-結晶性ポリエステルグラフト樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、フェノール樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。

【0032】トナー母体粒子（外添剤は含まない。以下着色粒子と称する）中にはバインダー樹脂の他に必要に応じて着色剤、荷電制御剤、離型剤、磁性体等の成分が含まれる。添加量は特に限定されないが各々1部から50部が好ましい。

【0033】着色剤としては例えばカーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ローズベンガル等、及びこれらの混合物を用いることができる。

【0034】荷電制御剤としてはニグロシン系染料、4級アンモニウム塩化合物、アルキルピリジニウム化合物等を用いることができる。

10 【0035】離型剤としては例えば融点が $100^{\circ}\text{C}$ から $140^{\circ}\text{C}$ のものが好ましく、また数平均分子量（該数平均分子量は高温GPCでのポリスチレン分子量換算値を示す）が $1500 \sim 5000$ の低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン-ポリプロピレン共重合体等のポリオレフィンワックス、例えばマイクロワックス、フィッシャートロブシュワックス等の高融点パラフィンワックス、例えば脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸高級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル等のエステル系ワックス、アミド系ワックス等を用いることができる。

20 【0036】磁性体としてはフェライト、マグネタイトをはじめとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す金属もしくは合金またはこれらの元素を含む化合物、あるいは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施す事により強磁性を示す合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫等のマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる合金等を挙げる事が出来る。

30 【0037】更にこれらのトナー組成物を混合し、熔融混練、粉碎・分級し、トナー流動性を改善する観点からシリカ、酸化チタン等の無機微粒子（トナー外添剤）を添加し、最終的にトナー粒子を得る。

40 【0038】本発明者らは鋭意検討の結果、熔融混練工程にてバインダー結着樹脂に練り込まれる離型剤成分は本混練工程の条件を制御する事によりトナー表面から離脱しにくい事を見いだした。即ち、混練条件の因子としては混練機中混練ゾーンの温度、混練ゾーンでの混合強度等が挙げられる。混練温度が離型剤の融点（ $T_m$ ）に対し $T_m$ を超えると、離型剤の熔融粘度が極端に下がりすぎ、その結果離型剤の分散径が小さくなってしまふ。一方、 $T_m - 40^{\circ}\text{C}$ を下回る温度で混練すると離型剤が溶融せずバインダー樹脂中に均一に練り込まれず、その結果離型剤の分散径が不均一になってしまう。

50 【0039】外添剤としてはトナーの流動性を改善できるものであれば何れでも良く、親水性シリカ、疎水性シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化ジルコニウム等の微粒子を挙げる事ができる。さらには感光体及びキャリア粒子表面を適度に研磨し感光体、現像剤の劣化を生じない効果を有す

る2次、3次凝集体を形成する外添剤である事が好ましい。当該例としてはアミノ変性シリコンオイルで処理したシリカ、オルガノシロキサンと3-アミノプロピルトリエトキシシランで処理した疎水性シリカを挙げる事ができる。

【0040】外添剤のトナー表面への分散方法は内部に回転羽根を1種または2種有する高速攪拌型混合機にトナー組成物とトナー外添剤を入れ高速で攪拌する事により、トナー表面に外添剤を付着させるが、本発明者らは鋭意検討の結果、本混合工程において高速攪拌型混合機中での着色剤粒子、外添剤の充填率を75~90%に制御する事により、トナー表面から外添剤が離脱しにくい事を見いだした。ここで充填率とは以下の式で定義される。

【0041】充填率 = ((着色剤粒子 + 外添剤微粒子)の質量 ÷ 着色剤静嵩密度) ÷ 高速攪拌型混合機容量 × 100 [%]

高速攪拌型混合機としてはヘンシェルミキサー（三井三池社製）、LMA5型（奈良機械社製）、VG25型（富士産業社製）等の公知の混合機を使用する事ができる。

【0042】キャリアコーティング用樹脂として物理的\*

結着樹脂；ポリエステル樹脂

着色剤；カーボンブラック

離型剤；低分子量ポリプロピレン（融点140℃）

以上の材料をヘンシェルミキサーで混合し、2軸押出機（エクストルーダ）を用いて混練部温度110℃にて混練、混練物を粗粉碎後、機械式粉碎機にて微粉碎し、風力分級機により分級して体積平均粒径10μmの着色粒子Aを得た。得られた着色粒子A100部に対して表面をオルガノシロキサンと3-アミノプロピルトリエトキシシランで処理した疎水性シリカを1.0部加えてヘンシェルミキサーにて充填率85%となるようにして混合処理してトナーAを得た。該トナーAのESCAに依る表面シリカ量は7.0個数%、融解熱は0.80 J/gであった。

【0045】一方、キャリアとして2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートとスチレンの共重合体（共重合比20：80重量部）からなる樹脂で被覆したキャリアAを用いた。このキャリアのESCAに依る表面分析においてその表面フッ素量は8個数%であった。 ※

結着樹脂；スチレン-アクリルアイオノマー樹脂

着色剤；カーボンブラック

離型剤；ポリオレフィンワックス（融点100℃）

以上の材料をヘンシェルミキサーで混合し、2軸押出機（エクストルーダ）を用いて混練部温度110℃にて混練し、混練物を粗粉碎後、機械式粉碎機にて微粉碎し、風力分級機により分級して体積平均粒径9μmの着色粒子Bを得た。得られた着色粒子B100部に対して表面をアミノ変性シリコンオイルで処理した疎水性シリカを0.8部加えてヘンシェルミキサーにて充填率が75%となるようにして混合処理してトナーBを得た。該トナーBの

\*付着力、キャリア表面汚染防止の観点から低表面エネルギーのフッ素系樹脂が広く利用されている。該フッ素樹脂として具体的には、ポリ四フッ化エチレン、四フッ化エチレン/六フッ化エチレン共重合体、ポリ三フッ化塩化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、四フッ化エチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、側鎖にフッ素原子を置換してなる基を有する含フッ素系樹脂、及びスチレン、ビニル重合体との共重合体等を用いる事ができる。前記含フッ素樹脂の中でも特に1,1,3-トリヒドロパーフルオロ-n-プロピルアクリレートと1,1-ジヒドロパーフルオロ-n-プロピルアクリレート共重合体、1,1-ジヒドロパーフルオロエチルアクリレート重合体、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート重合体が好ましい。

【0043】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらの実施例により何等限定されるものではない。尚、「部」は重量部を表す。

20 【0044】（実施例1）

100部

8部

4部

※【0046】このトナーAとキャリアAからなる現像剤をリサイクルトナーがトナー補給ボックスに戻される機構（図3参照）を有するように改造したコニカ（株）社製電子写真複写機U-BIX 3035を用いて実写評価を行った。

30 【0047】クリーニング器に回収されたリサイクルトナーを一部取り出し、その融解熱と表面シリカ量の定量を行った。その結果、融解熱は0.75 J/gでX=0.94となり、表面シリカ量は6.2個数%でY=0.88となった。更に実写評価を継続してもこれらの値に大きな変動は無く、カブリの発生、及び定着不良も発生しなかった。得られた画像の濃度は相対濃度で1.3以上をスタートから維持し、30,000コピー後も変化はなかった。

【0048】（実施例2）

100部

10部

4部

表面シリカ量は5.0個数%、融解熱は1.05 J/gであった。

【0049】一方、キャリアとして2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートとメチルメタクリレートの共重合体（共重合比60：40重量部）からなる樹脂で被覆したキャリアBを用いた。このキャリアのESCAに依る表面分析においてその表面フッ素量は20個数%であった。

50 【0050】このトナーBとキャリアBからなる現像剤

をクリーニングされたトナーが現像器に直接戻される機構(図2参照)を有するよう改造したコニカ(株)社製電子写真複写機U-BIX X2125を用いて実写評価を行った。

【0051】クリーニング器に回収されたトナーを一部取り出しその融解熱と表面シリカ量の定量を行った。その結果、融解熱は0.95 J/g、X=0.90、表面シリカ量\*

結着樹脂；スチレン-アクリル-ポリエステルブレンド樹脂	100部
着色剤；カーボンブラック	10部
離型剤；低分子量ポリプロピレン(融点130℃)	3部

以上の材料をヘンシェルミキサーで混合し、2軸押出機(エクストルーダ)を用いて混練部温度125℃にて混練し、混練物を粗粉碎後、機械式粉碎機にて微粉碎し、風力分級機により分級して体積平均粒径9 μmの着色粒子Cを得た。得られた着色粒子C100部に対して表面をオルガノシロキサンと3-アミノプロピルトリエトキシランで処理した疎水性シリカを1.2部加えてヘンシェルミキサーにて充填率が88%となるようにして混合処理してトナーCを得た。該トナーCの表面シリカ量は8.5個数%、融解熱は0.75 J/gであった。

【0053】一方、キャリアとして1,1-ジヒドロパーフルオロエチルアクリレートとメチルメタクリレートの共重合体(共重合比50:50)からなる樹脂で被覆したキャリアCを用いた。このキャリアのESCAに依る表面分※

結着樹脂；スチレン-アクリルアイオノマー樹脂	100部
着色剤；カーボンブラック	10部
離型剤；ポリオレフィンワックス(融点100℃)	4部

以上の材料をヘンシェルミキサーで混合し、2軸押出機(エクストルーダ)を用いて混練部温度150℃にて混練し、混練物を粗粉碎後、機械式粉碎機にて微粉碎し、風力分級機により分級して体積平均粒径10 μmの着色粒子Dを得た。得られた着色粒子D100部に対して表面をアミノ変性シリコンオイルで処理した疎水性シリカを0.8部加えてヘンシェルミキサーにて充填率が78%となるようにして混合処理してトナーDを得た。該トナーDの表面シリカ量は5.0個数%、融解熱は1.25 J/gであった。

【0057】一方、キャリアとして2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートとメチルメタクリレートの共重合体(共重合比60:40重量部)からなる樹脂で被覆したキャリアBを用いた。このキャリアのESCAに依る表面★

結着樹脂；ポリエステル樹脂	100部
着色剤；カーボンブラック	10部
離型剤；低分子量ポリプロピレン(融点130℃)	3部

以上の材料をヘンシェルミキサーで混合し、2軸押出機(エクストルーダ)を用いて混練部温度120℃にて混練し、混練物を粗粉碎後、機械式粉碎機にて微粉碎し、風力分級機により分級して体積平均粒径8.5 μmの着色粒子Eを得た。得られた着色粒子E100部に対して表面をオルガノシロキサンと3-アミノプロピルトリエトキシラ

\*は4.7個数%、Y=0.94であった。更に実写評価を継続してもこれらの値に大きな変動は無く、カブリの発生、及び定着不良も発生しなかった。得られた画像の濃度は相対濃度で1.3以上をスタートから維持し、30,000コピー後も変化は無かった。

【0052】(実施例3)

※析においてその表面フッ素量は17個数%であった。

【0054】このトナーCとキャリアCからなる現像剤をクリーニングされたトナーがトナー補給ボックスに戻される機構を有するコニカ(株)社製電子写真複写機U-BIX1520を用いて実写評価を行った。

【0055】クリーニング器に回収されたリサイクルトナーを一部取り出しその融解熱と表面シリカ量の定量を行った。その結果、融解熱は0.70 J/g、X=0.93、表面シリカ量は7.0個数%、Y=0.82であった。更に実写評価を継続してもこれらの値に大きな変動は無く、カブリの発生、及び定着不良も発生しなかった。得られた画像の濃度は相対濃度で1.3以上をスタートから維持し、30,000コピー後も変化は無かった。

【0056】(比較例1)

★分析においてその表面フッ素量は20個数%であった。

【0058】このトナーDとキャリアBからなる現像剤をクリーニングされたトナーがトナー補給ボックスに戻される機構を有するコニカ(株)社製電子写真複写機U-BIX1520を用いて実写評価を行った。

【0059】クリーニング器に回収されたリサイクルトナーを一部取り出しその融解熱と表面シリカ量の定量を行った。その結果、融解熱は1.02 J/g、X=0.82、表面シリカ量は4.7個数%、Y=0.94であった。定着不良がリサイクルトナー量が定常になると考えられる3000コピー以降発生し、得られる画像の濃度は相対濃度で1.1を下回る様になった。

【0060】(比較例2)

ンで処理した疎水性シリカを1.0部加えてヘンシェルミキサーにて充填率が60%となるようにして混合処理してトナーEを得た。該トナーEの表面シリカ量は7.0個数%、融解熱は0.97 J/gであった。

【0061】一方、キャリアとしてトリフルオロエチレンとスチレンの共重合体(共重合比35:65重量部)からな

る樹脂で被覆したキャリアDを用いた。このキャリアのE S C Aに依る表面分析においてその表面フッ素量は10個数%であった。

【0062】このトナーEとキャリアDからなる現像剤をクリーニングされたトナーがトナー補給ボックスに戻される機構を有する様改造したコニカ(株)社製電子写真複写機U-BIX 3035を用いて実写評価を行った。

【0063】クリーニング器に回収されたリサイクルトナーを一部取り出しその融解熱と表面シリカ量の定量を行った。その結果、融解熱は0.90 J/g、X=0.93、表面シリカ量は3.2個数%、Y=0.46であった。更に実写評価を継続すると5000コピー以降、トナー帯電量の低下が激しくなり、トナー飛散が発生し、複写機内を汚染した。

【0064】(比較例3)実施例1に記載したトナー粒子Aと2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート重合体樹脂で被覆したキャリアE (E S C Aによる表面フッ素\*

\*量は33個数%)からなる現像剤をクリーニングされたトナーがトナー補給ボックスに戻される機構を有するコニカ(株)社製電子写真複写機U-BIX 1520を用いて実写評価を行った。

【0065】クリーニング器に回収されたリサイクルトナーを一部取り出しその融解熱と表面シリカ量の定量を行った。その結果、融解熱は0.73 J/g、X=0.91、表面シリカ量は5.8個数%、Y=0.83であった。しかし、スタートから現像性が悪く、画像濃度は1.0以下であった。

【0066】(比較例4~9)実施例1の条件において、トナー及びキャリアの製造条件をコントロールし、下表のごとき現像剤を作製した。これを用いて実施例1同様の性能評価を行った結果を表1に示す。

【0067】

【表1】

	X	Y	表面フッ素量 (個数%)	最 高 濃 度	
				テスト初期	3万コピー後
実施例1	0.94	0.88	8	1.3 以上	1.3 以上
比較例4	0.85	0.90	10	1.25	1.10
比較例5	0.70	0.90	10	1.25	1.05
比較例6	0.95	0.74	10	1.30	1.15
比較例7	0.95	0.65	10	1.25	1.05
比較例8	0.94	0.90	4	1.00	1.00以下
比較例9	0.94	0.88	31	0.94	0.90

【0068】

【発明の効果】トナーの離型剤量の変化が小さく、かつ外添剤の保持性能も良好なことからトナー表面性が保持され、外添剤とトナーバインダー樹脂のキャリアへの付着現象が生じにくい。そのためキャリア表面のフッ素樹脂量を低減でき、キャリア抵抗を低下させ現像性を改善、低電位現像が可能となり、合わせて耐久性能も向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した複写機を説明する図。

【図2】本発明に用いるトナーリサイクルシステムを説

明する図。

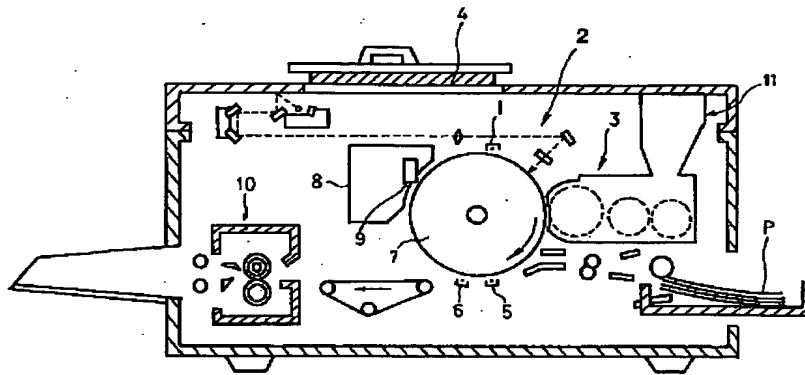
【図3】本発明に用いるトナーリサイクルシステムを説明する図。

【符号の説明】

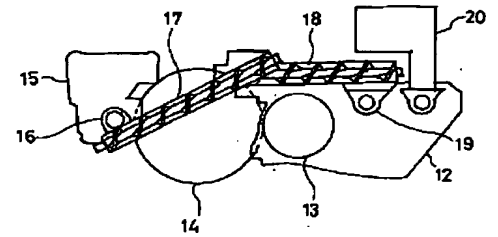
- 12 現像器
- 14 感光体
- 15 クリーニング器
- 16 トナー搬送スクリー1
- 17 トナー搬送スクリー2
- 40 20 トナー補給ボックス



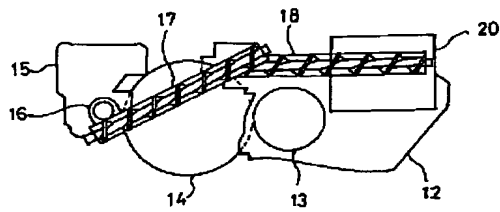
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 G 21/10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/10 3 5 4  
21/00 3 2 6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**